



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 198 32 018 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 29 C 33/64**  
B 29 C 39/02

(71) Anmelder:  
Röhm GmbH Chemische Fabrik, 64293 Darmstadt,  
DE

(74) Vertreter:  
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189  
Wiesbaden

(72) Erfinder:  
Servaty, Sabine, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Neeb,  
Rolf, 64319 Pfungstadt, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
US 39 35 292  
EP 02 46 913 B1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Silanisierung von Formen

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Silanisierung von Formen, die eine Innenoberfläche aus Glas aufweisen, wobei man  
a) eine polymerisierbare Masse, die ein Silanisierungsmittel in einer geeigneten Konzentration enthält, in eine Form gießt, die zumindest teilweise eine Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist, anschließend  
b) die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert und danach  
c) den polymerisierten Kunststoffkörper entformt.  
Durch diese Erfindung kann durch Alterung bedingter Glasbruch verhindert werden. Besonders bevorzugt wird diese Erfindung im Kammerverfahren zur Herstellung von Kunststoffplatten eingesetzt.

**DE 198 32 018 A 1**

**DE 198 32 018 A 1**

# DE 198 32 018 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Silanisierung von Formen, die eine Innenoberfläche aus Glas aufweisen, Gießverfahren zur Herstellung von Formkörpern unter Verwendung dieser Formen, sowie Kunststoffkörper, insbesondere Kunststoffplatten, die gemäß diesem Verfahren hergestellt werden.

Kunststoffplatten können beispielsweise durch Polymerisation von geeigneten Monomeren, die auch vopolymerisiert als Sirupe vorliegen können, in Kammern mit Wänden aus Glasplatten, z. B. aus Floatglas, hergestellt werden. Üblicherweise bilden die Glasplatten den Boden und die Decke der Kammern, die auf den Seiten mit geeigneten Maßnahmen, wie z. B. Kederschnüren oder Bändern, abgedichtet werden.

Insbesondere bei Verwendung älterer Glasplatten, kann unter Umständen beobachtet werden, daß nach der Polymerisation ein oder mehrere Glasplatten gebrochen sind. Glasbruch kann des weiteren auch bei der Trennung der fertigen Kunststoffplatten von den Glasplatten auftreten.

Bei Glasbruch muß dann nicht nur das Floatglas ersetzt werden, sondern auch die Produktionsanlage muß von den Glasscherben gereinigt werden. Es entsteht außerdem PMMA-Ausschuß. Hierdurch kommt es zu einem Stillstand der Anlage bzw. zu einem Produktionsausfall.

Als Ursache für dieses Problem kommt eine auf unspezifische Alterung und/oder auf Gebrauch zurückzuführende Abnutzung in Betracht. So können bei der Entformung leicht Risse oder Kratzer entstehen, die zum Splittern des Glases führen können. Des weiteren ist denkbar, daß eine Haftung zwischen Glasoberfläche und dem Kunststoff die Ursache für dieses Phänomen darstellt. Um die Haftung zu verringern, können die Glasplatten mit Silanisierungsmitteln behandelt werden.

So ist beispielsweise in der US-PS 3 935 292 beschrieben, daß Formen, die eine Innenoberfläche aus Glas aufweisen, mit Siliconöl behandelt werden können. Hierzu wird die Glasoberfläche mit Siliconöl überzogen und anschließend auf 150°C-350°C erhitzt. Ein möglicher Überschuß an Siliconöl wird vor Gebrauch entfernt.

Dieses Verfahren birgt mehrere Nachteile in sich.

Zunächst kann die Haftung zwischen Glasplatte und dem Kunststoff nicht variiert werden. Dies führt zu Problemen bei der Handhabung der Glasplatten, aber auch zu einem schlecht kontrollierbaren Entformen der Kunststoffplatten, die fast von allein aus der Form gleiten. Daher ist die Verwendung der so silanisierten Glasplatten aus Gründen der Arbeitssicherheit problematisch. Hierbei ist zu beachten, daß die Verwendung einer geringeren Menge an Polysiloxan nicht zu einer Lösung dieser Probleme führen würde, da eine vollständige, d. h. geschlossene Polysiloxanschicht notwendig ist.

Andernfalls würde die Schicht relativ schnell abgelöst werden. Das beschriebene Verfahren dient insbesondere zur Herstellung von Kontaktlinsen. Bei der Produktion solche kleiner Formkörper spielen diese Überlegungen kaum eine Rolle. Im Gegensatz hierzu weisen Kunststoffplatten einer Größe von ca. 2m · 3m · 1cm ein beträchtliches Gewicht auf, so daß die zuvor ausgeführten Argumente nicht zu vernachlässigen sind.

Ein weiterer Nachteil, der durch eine zu geringe Haftung auftreten kann, besteht darin, daß je nach angewandtem Polymerisationsverfahren die erhaltenen PMMA-Platten keine glatten Oberflächen aufweisen. Bei einer Polymerisation im Wasserbad werden die sogenannten Kederschnüre nach einer Vorpolymerisation entfernt, damit der Schrumpf nicht zu einer Ablösung des Kunststoffs von den Glasplatten führt. Falls die Haftung des Kunststoffs an den Glasplatten der Form zu gering ist, kann Wasser zwischen Glasplatte und Kunststoff eindringen, das eine glatte Oberfläche verhindert und so zu Ausschuß führt.

Des weiteren ist das Verfahren diskontinuierlich, d. h. zur Silanisierung der Glasplatten muß eine zusätzliche Anlage oder Betriebsstätte zur Verfügung gestellt werden. Weitere Nachteile die hierdurch entstehen, sind in der Unterbrechung der Produktion zu sehen, die zum Einbau der silanisierten Glasplatten notwendig ist.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftlich durchführbares Verfahren zur Silanisierung von Glasplatten zur Verfügung zu stellen, um den durch Alterung oder Abnutzung bedingten Glasbruch der Floatglasplatten zu vermindern.

Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, ein möglichst kostengünstiges Verfahren zur Verminderung des Glasbruches anzugeben, das im Idealfall ohne Unterbrechung der Produktion anwendbar sein sollte. Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Formkörpern.

Des weiteren war auch die Schaffung von Kunststoffkörpern Aufgabe der Erfindung.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren bereitzustellen, das das Einstellen der Haftung der Kunststoffplatten auf dem Glas, also die Oberflächenenergie des Glases, auf einen vorgegebenen Wert ermöglicht. Dieses Einstellen war bisher ein besonderes Problem, da das Aufragen in konzentrierter Form zu einer geschlossenen Oberfläche des Silanisierungsmittels auf der Glasoberfläche führt, so daß eine Variation der Oberflächenenergie nur durch die Wahl des Silanisierungsmittels beeinflußt werden kann.

Bei Aufragen des Mittels aus Lösung ist nicht nur die Konzentration eines gewählten Silanisierungsmittels für die erhaltene Oberflächenenergie entscheidend, sondern auch andere Parameter, wie Zeit, Temperatur usw., so daß es ausgesprochen schwierig ist, mit Hilfe der bisher bekannten Techniken eine angestrebte Oberflächenenergie einzustellen.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch die im Anspruch 1 beschriebenen Maßnahmen. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung von Kunststoffkörpern liefert Anspruch 6 die Lösung. Erfindungsgemäße Formkörper werden durch Anspruch 8 beschrieben.

Dadurch, daß man

- 65 a) eine polymerisierbare Masse, die ein Silanisierungsmittel in einer geeigneten Konzentration enthält, in eine Form gießt, die zumindest teilweise eine Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist, anschließend
- b) die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert und danach

# DE 198 32 018 A 1

c) den polymerisierten Kunststoffkörper entformt,

gelingt es, die Oberflächenenergie der Innenoberflächen aus Glas so zu variieren, daß der durch Alterung bedingte Glasbruch verhindert oder verminder wird, ohne daß die Handhabbarkeit der Glasplatten verloren geht oder die Kunststoffkörper unkontrolliert aus der Form gleiten.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme werden zusätzlich folgende Vorteile erzielt:

- Durch die erfindungsgemäße Maßnahme lösen sich die fertigen Formkörper in einer gewünschten Art aus der Form, so daß relativ geringe Kräfte bei der Entformung aufgewendet werden müssen. 10
- Es können auch schon sich im Gebrauch befindliche Floatglasplatten "nachbehandelt" werden. Durch die erfindungsgemäße Maßnahme müssen daher alte Platten nicht durch neue ersetzt werden.
- Die zur Behandlung der Platten geeigneten Silanisierungsmittel sind kommerziell erhältlich, so daß das Verfahren kostengünstig durchgeführt werden kann. 15
- Die Behandlung der Floatglasplatten mit einem geeigneten Silanisierungsmittel kann durchgeführt werden, indem dieses der polymerisierbaren Masse in einer geeigneten Konzentration beigelegt wird. Diese Mischung wird anschließend polymerisiert. Hierdurch erfolgt die Silanisierung in der Produktionslinie, so daß praktisch kein Produktionsausfall auftritt, was zu einer weiteren Kostensparnis führt. 20
- Der Anlösevorgang nach der Polymerisation entfällt, so daß der Glasbruch verminder und die Ausbeute erhöht wird.
- Zur Einstellung der Oberflächenenergie genügen geringe Mengen an Silanisierungsmittel. 25
- Die Lösung des Silanisierungsmittels muß nicht entsorgt werden.
- Die erhaltene Polymerplatte kann dem Recycling zugeführt werden.
- Es muß für die Silanisierung keine neue, nur für diese zu verwendende Anlage bzw. Betriebsstätte bereitgestellt werden.
- Es treten keine bzw. nur unwesentliche Emissionsbelastungen durch Silanisierungsmittel auf. 30
- Die Oberflächenenergie kann sehr gezielt auf einen bestimmten, vorgegebenen Wert eingestellt werden. 35

Insbesondere die geringen Mengen an Silanisierungsmittel, die der polymerisierbaren Masse beigelegt werden, ermöglichen es, daß das Verfahren zur Silanisierung in der eigentlichen Produktionsanlage durchgeführt werden kann, also keine zusätzliche Betriebsstätte eingerichtet werden muß. Nur so ist sichergestellt, daß nach der Silanisierung keine Reste an Silanisierungsmittel in den anschließend in der Anlage hergestellten Kunststoffplatten vorhanden sind. Dies war für den Fachmann nicht vorhersehbar.

Hierbei ist zu beachten, daß die silanisierten Formen zur Herstellung von Kunststoffkörpern dienen, die kein Silanisierungsmittel enthalten sollten, da andernfalls beispielsweise die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflußt werden können. Der Kunststoffkörper, der Silanisierungsmittel enthält, kann nach der Entformung der Wiederverwertung zugeführt werden. 40

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, daß die siliciumhaltige Verbindung der polymerisierbaren Masse in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, zugegeben wird.

Vorzugsweise weist die Glasoberfläche nach der Silanisierung eine Oberflächenenergie im Bereich von 25 bis 50 mN/m, insbesondere von 35 bis 45 mN/m auf. 45

Eine günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß das Silanisierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Dimethyl-diethoxysilan, Methyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Polysiloxan, Polyethersiloxan, Polyaminosiloxan sowie Mischungen dieser Verbindungen ausgewählt ist.

Es ist des weiteren bevorzugt, daß die polymerisierbare Masse Methylmethacrylat oder vorpolymerisiertes Methylmethacrylat aufweist.

Die erfindungsgemäß silanisierten Formen können zur Herstellung von Kunststoffkörpern verwendet werden. Diese Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß man 50

- eine polymerisierbare Masse in eine Form gießt, die zumindest teilweise eine erfindungsgemäß silanierte Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist, anschließend
- die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert und danach
- den polymerisierten Kunststoffkörper entformt.

Bei der Herstellung dieser Kunststoffkörper enthält die polymerisierbare Masse vorzugsweise kein Silanisierungsmittel. Die Schritte a) bis c) des oben beschriebenen Verfahrens können mehrfach wiederholt werden, bevor die Glasoberfläche nochmals mit einem Silanisierungsmittel erfindungsgemäß behandelt wird. Die Anzahl der Wiederholungen ist von der Art des Silanisierungsmittels abhängig, wobei die Oberflächenenergie als Anhaltspunkt dienen kann, um zu entscheiden, ob eine erneute Behandlung notwendig ist. 55

Ein sehr bevorzugtes Anwendungsgebiet ist das sogenannte Kammerverfahren, das durch seine Verwendung bei der Herstellung von Acrylglass bekannt wurde und in der Fachwelt weitgehend bekannt ist (siehe Ullmann 5. Auflage, Stichwort "Casting of Acrylic Glass").

Unter Kunststoffkörpern sollen alle Gegenstände verstanden werden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus einer polymerisierbaren Masse gegossen werden. Die Form des Kunststoffkörpers kann beliebig sein, besonders bevorzugt wird das Verfahren aber zur Herstellung von Kunststoffplatten eingesetzt. 60

Polymerisierbare Massen sind Zusammensetzungen, die ethylenisch ungesättigte Monomere und/oder vorpolymerisierte Monomere (Siruspe) aufweisen. Bevorzugt weisen diese Zusammensetzungen Monomere oder Sirupe auf, die zur

# DE 198 32 018 A 1

Herstellung sogenannter organischer Gläser oder Kunstgläser geeignet sind.

Zu den oben erwähnten ethylenisch ungesättigten Monomeren, die in den polymerisierbaren Massen enthalten sein können, gehören u. a. Vinylester, Ester der Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, beispielsweise Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol, bevorzugt sind Acrylester, Methacrylsäureester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen-substituierte Styrole, Vinylether, Isopropenylether und Diene, ganz besonders bevorzugt ist Methylmethacrylat.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfundungsgemäßen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, daß man als polymerisierbare Masse ein (Meth)acrylathaltiges Harz mit der Zusammensetzung

15	(Meth)acrylat (A)	20-99,9 Gew.-%
	Comonomere (B)	0-79,9 Gew.-%
	in (A) oder (B) lösliche Polymere (C)	0-70,0 Gew.-%
	und bezogen auf 100 Teile der oben genannten Komponenten Initiatoren sowie weitere übliche Verarbeitungshilfsmittel	0,1-5 Gew.-Teile 0-10 Gew.-Teile

einsetzt. (Meth)acrylat bezeichnet Acryl- und/Methacrylverbindungen, wie diese beispielsweise zuvor genannt wurden. Comonomere sind Verbindungen, die mit (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem die oben genannten Monomere, die kein (Meth)acrylat sind. Polymere, die gelöst in der polymerisierbaren Masse enthalten sein können, sind beispielsweise Polymerisate oder Mischpolymerisate der o. g. monomeren Bestandteile. Initiatoren und Verarbeitungshilfsmittel werden nachfolgend beschrieben. Wird die Masse verwendet, um eine Form zu silanisieren, so wird dieser noch mindestens ein Silanisierungsmittel beigegeben, wie dies nachfolgend beschrieben wird.

Die oben genannten Monomere können auch als Mischungen sowie in vopolymerisierter Form, als sogenannte Sirene, eingesetzt werden.

Alle oben genannten Monomere sind kommerziell erhältlich. Sie können aber auch auf jede dem Fachmann bekannte Art hergestellt werden.

Die polymerisierbaren Massen können die üblichen Zusätze enthalten.

Beispielhaft seien folgende Zusatzstoffe genannt:

Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Die Zusatzstoffe werden in üblicher Menge, d. h., bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt. Ist die Menge größer als 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, so können Eigenschaften der polymerisierbaren Masse, wie beispielsweise die Verarbeitbarkeit, gestört werden.

Erfungsgemäß wird die polymerisierbare Masse in eine Form gegossen, die zumindest teilweise eine Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist.

Unter Form sind alle Formen zu verstehen, die üblicherweise verwendet werden. Diese Form kann aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt sein, wobei ein Teil der Form eine Glasoberfläche aufweist. Der Begriff "zumindest teilweise" sagt aus, daß der Anteil der Glasoberfläche, bezogen auf die gesamte innere Oberfläche der Form zumindest 10%, vorzugsweise mehr als 30% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80% beträgt. Ist der Anteil der Glasoberfläche kleiner als 10%, so ist der erfundungsgemäße Vorteil, der aus der Verringerung des Glasbruches resultiert, zu vernachlässigen.

Eine bevorzugte Form umfaßt beispielsweise zwei Glasplatten, eine Deckenplatte und eine Bodenplatte, die an den Seiten mit geeigneten Maßnahmen abgedichtet und getrennt werden, wie z. B. Bändern oder Kederschnüren. Die Glasplatten können beispielsweise mit Metallklammern zusammen gehalten werden und weisen beispielsweise eine Fläche von 2 m · 3 m und eine Dicke von ca. 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12 mm auf. Des weiteren sind auch sogenannte Mehrfachkammern, insbesondere Doppelkammern, bekannt, die einen schichtweisen Aufbau haben, wobei die mittleren Glassplatten auf beiden Seiten mit der polymerisierbaren Masse Kontakt haben.

Anorganische Gläser für die Formmaterialien umfassen insbesondere abgekühlte Schmelzen, die beispielsweise Siliciumdioxid ( $SiO_2$ ), Calciumoxid ( $CaO$ ), Natriumoxid ( $Na_2O$ ) mit z. T. größeren Mengen von Bortrioxid ( $B_2O_3$ ), Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bleioxid ( $PbO$ ), Magnesiumoxid ( $MgO$ ), Bariumoxid ( $BaO$ ), Kaliumoxid ( $K_2O$ ) u. a. Zusätzen enthalten können.

Nach dem Füllen der Form wird die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert. Unter Polymerisation sind hierbei alle in der Fachwelt bekannten Verfahren zu verstehen, die in Masse erfolgen, wie etwa die Substanzpolymerisation, welche beispielhaft in Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), S. 1145ff. beschrieben ist.

Die Polymerisation kann radikalisch sowie ionisch erfolgen, wobei die radikalische Polymerisation bevorzugt ist. Sie kann thermisch, durch Strahlen und durch Initiatoren erfolgen, wobei vorzugsweise Initiatoren verwendet werden, die Radikale bilden. Die jeweiligen Bedingungen der Polymerisation hängen von den gewählten Monomeren und dem Initiatorsystem ab und sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN bzw. 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methyleneketonperoxid, Acetylacetoneperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanoperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis (tert.-butyl-pe-

# DE 198 32 018 A 1

roxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Nach Erhalt des Formkörpers wird dieser entformt, d. h. er wird aus der Form genommen. Dieser Vorgang ist von der verwendeten Form abhängig und an sich in der Fachwelt bekannt.

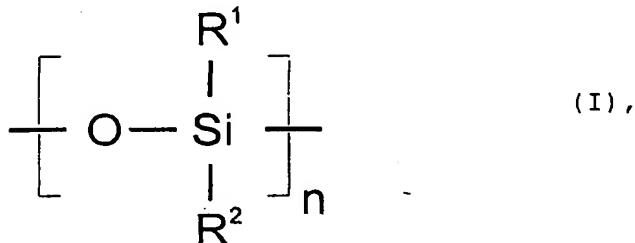
Die Innenoberfläche aus anorganischem Glas muß erfundungsgemäß wenigstens einmal mit einem Silanisierungsmittel behandelt werden. Nach der Behandlung mit dem Silanisierungsmittel können in der Form Kunststoffkörper hergestellt werden, die kein Silanisierungsmittel enthalten. Die Zusammensetzung der hierzu verwendbaren Formmassen entspricht der oben beschriebenen Formmasse zur Silanisierung. Allerdings wird der Masse hierbei kein Silanisierungsmittel zugegeben.

Zur Verwendung in dem erfundungsgemäßen Verfahren sind alle siliciumhaltigen Verbindungen geeignet, die in der Lage sind, die Glasoberfläche der Form zu silanisieren. Sie können niedermolekular oder polymer sowie als Hydrolysat oder in nicht hydrolysiert Form vorliegen. Sie können auch im Gemisch von niedermolekularen und polymeren Verbindungen eingesetzt werden.

Die angesprochenen Verbindungen sind in der Fachwelt bekannt und kommerziell erhältlich. Sie können aber auch auf jede dem Fachmann bekannte Art und Weise hergestellt werden.

Polymeres Silanisierungsmittel sind beispielsweise Polysiloxane, Polyethersiloxane sowie Polyaminosiloxane.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch konstitutionelle Einheiten der Formel (I) aus:



worin  $n$  eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 100 darstellt und  $R^1$  sowie  $R^2$  gleich oder verschieden sind und einen Arylrest, der auch Heteroatome enthalten kann, wie beispielsweise Phenyl, Imidazol, sowie geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, die sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Propenyl, Butenyl, sowie geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkoxyreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen, die sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, wobei die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig mit reaktiven Gruppen substituiert sein können. Zu diesen reaktiven Gruppen gehören beispielsweise Aminogruppen, Epoxygruppen, halogenhaltige Gruppen, Estergruppen, Hydroxygruppen, aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Thiolgruppen. Die oben genannten konstitutionellen Einheiten können auch durch andere konstitutionelle Einheiten getrennt sein. Zu diesen anderen Einheiten gehören unter anderem Polyether- oder Polyamin-Einheiten, so daß insgesamt Polyethersiloxane oder Polyaminosiloxane gebildet werden.

Zu den Beispielen der niedermolekularen Silanisierungsmittel gehören unter anderem Verbindungen, die sich beispielsweise durch die allgemeine Formel  $SiR^3_4$  darstellen lassen, worin die vier Reste  $R^3$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Halogenatom, wie beispielsweise Chlor oder Brom, einen Arylrest, der auch Heteroatome enthalten kann, wie beispielsweise Phenyl, Imidazol, sowie geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, die sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Propenyl, Butenyl, sowie geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkoxyreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen, die sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, wobei die vier Reste  $R^3$  unabhängig mit den oben genannten reaktiven Gruppen substituiert sein können.

Zu bevorzugten Silanisierungsmitteln gehören beispielsweise Dimethyl-diethoxysilan, Methyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, sowie Hydrolysate dieser Verbindungen. Es können Mischungen der oben genannten Verbindungen und/oder der Hydrolysate verwendet werden.

Vorzugsweise wird die Innenoberfläche aus anorganischem Glas so mit dem Silanisierungsmittel behandelt, daß diese eine Oberflächenenergie im Bereich von 25 bis 50 mN/m, insbesondere 35 bis 45 mN/m aufweist.

Diese Größe kann beispielsweise über die Messung des Randwinkels, der sich zwischen Glas und einer Testflüssigkeit einstellt, bestimmt werden. Nach aufwendigen Untersuchungen wurde überraschender Weise festgestellt, daß dieser Bereich für das erfundungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft ist, da sich dann die fertigen Kunststoffkörper besonders einfach entformen lassen, jedoch so, daß die Glasplatten an sich noch handhabbar sind und die Kunststoffplatten nicht unkontrolliert aus der Form gleiten oder die Kunststoffplatten sich von den Glasplatten lösen, wodurch u. U. keine glatten Oberflächen erhalten werden.

Erfundungsgemäß wird die Glasoberfläche mit einem Silanisierungsmittel behandelt, indem man dieses der polymerisierbaren Masse in einer geeigneten Konzentration befügt.

Die Konzentration hängt von der Wirksamkeit des verwendeten Silanisierungsmittel ab und kann vom Fachmann mit wenigen Versuchen bestimmt werden, wobei die Beispiele Anhaltspunkte liefern können. Im allgemeinen liegt diese Konzentration im Bereich von 0,05 bis 12, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Masse.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung des Gegenstandes der Erfundung.

# DE 198 32 018 A 1

## Beispiel 1 bis 4

In eine Glaskammer (Floatglas, Pilkington-Flachglas AG), dessen Mittelscheibe eine Oberflächenenergie von 51,8 mN/m aufwies, wurde einem Gemisch einer polymerisierbaren Masse bestehend aus Methylmethacrylat (91,6 bis 5 98 Gew.-%, so daß insgesamt 100 Gew.-% erhalten werden; Röhm GmbH), 1 Gew.-% AIBN (Azoisobutyronitril) und die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Dimethyl-diethoxysilan-Hydrolysat beigefügt. Das Hydrolysat wurde durch hydrolysieren von Dimethyl-diethoxysilan (DMDES, Wacker) bei Raumtemperatur mit einer 10%-igen, wäßrigen Essigsäurelösung durch 30minütiges Rühren erhalten, wobei auf 9 Gewichtsteile DMDES 1 Gewichtsteil der wäßrigen Essigsäurelösung eingesetzt wurde. Es wurde solange hydrolysiert, bis nur noch eine Phase vorhanden war, wobei eine 10 schwach exotherme Reaktion zu beobachten war. Die so erhaltene Hydrolysat-Lösung wurde direkt eingesetzt, ohne daß beispielsweise die Essigsäure abgetrennt wurde. Die Werte sind in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, angegeben. Anschließend wurde die polymerisierbare Masse bei 45°C für 17 Stunden, danach bei 60°C für 6 Stunden und schließlich bei 110°C für weitere 4 Stunden polymerisiert. Nach Entfernen der PMMA-Platte aus der Glaskammer wurde die Oberflächenenergie über die Messung des Randwinkels bestimmt, der sich zwischen Glas und einer Testflüssigkeit einstellt 15 (Gerät: Krüss, G 40; Testflüssigkeiten: Wasser [SFT 72,1 mN/m], Formamid [SFT 56,9 mN/m], Dijodmethan [SFT 50,0 mN/m],  $\alpha$ -Bromnaphthalin [SFT 44,4 mN/m]; Berechnungsmethode: Owns-Wendt-Rabel-Kaelble (D. H. Kaelble, Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Coat. Plast: Preprints 35 (1975) 735). Die Oberflächenenergie ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

20

Tabelle 1

### Dimethyl-diethoxysilan-Hydrolysat

25	Beispiel	Menge [Gew.-%]	Oberflächenenergie [mN/m]
30	1	1,0	43,5
35	2	2,0	40,8
40	3	3,8	34,7
	4	7,4	31,6

## Beispiele 5 bis 8

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch anstatt Dimethyl-diethoxysilan Methyltriethoxysilan als Silanisierungsmittel eingesetzt wurde, welches wie das Dimethyl-diethoxysilan in den Beispielen 1–4 hydrolysiert wurde, wobei die erhaltene Hydrolysat-Lösung ebenfalls ohne Aufreinigung verwendet wurde.

Die so gemessenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

50

Tabelle 2

### Methyltriethoxysilan-Hydrolysat

55	Beispiel	Menge [Gew.-%]	Oberflächenenergie [mN/m]
60	5	1,0	49,2
65	6	2,0	46,1
	7	3,8	42,3
	8	7,4	40,6

# DE 198 32 018 A 1

## Beispiele 9 bis 13

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch anstatt Dimethyl-diethoxysilan AIREX® 970 (TEGO Chemie) als Silanisierungsmittel eingesetzt wurde. Die so gemessenen Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

AIREX® 970

Beispiel	Menge [Gew.-%]	Oberflächenenergie [mN/m]
9	0,1	46,1
10	0,2	45,3
11	0,4	44,1
12	0,8	43,1
13	1,0	39,7

## Beispiel 14

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch anstatt Dimethyl-diethoxysilan FOAMEX® 1488 (TEGO Chemie) als Silanisierungsmittel eingesetzt wurde. Bei Zusatz von 1,0% wurde eine Oberflächenenergie von 35,6 mN/m gemessen.

Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Patentansprüchen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Silanisierung von Formen, die eine Innenoberfläche aus Glas aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) eine polymerisierbare Masse, die ein Silanisierungsmittel in einer geeigneten Konzentration enthält, in eine Form gießt, die zumindest teilweise eine Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist, anschließend
  - b) die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert und danach
  - c) den polymerisierten Kunststoffkörper entformt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumhaltigen Verbindung der polymerisierbaren Masse in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, zugegeben werden.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasoberfläche nach der Silanisierung eine Oberflächenenergie im Bereich von 25 bis 50 mN/m, insbesondere von 35 bis 45 mN/m aufweist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Silanisierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimethyl-diethoxysilan, Methyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Polysiloxan, Polyethersiloxan, Polyaminosiloxan sowie Hydrolysate dieser Verbindungen und deren Mischungen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Masse Methylmethacrylat oder vorpolymerisiertes Methylmethacrylat aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffkörpern, bei dem man
  - a) eine polymerisierbare Masse in eine Form gießt, die zumindest teilweise eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 silanierte Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist, anschließend
  - b) die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert und danach
  - c) den polymerisierten Kunststoffkörper entformt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte a) bis c) mehrfach wiederholt, bevor man die Glasoberfläche nochmals gemäß einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 5 mit einem Silanisierungsmittel behandelt.
8. Formkörper, die unter Verwendung einer gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 silanierten Form oder durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7 hergestellt wurden.
9. Verwendung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 im Kammerverfahren.

**- Leerseite -**